

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

$(\text{BaLa})(\text{CaIn})\text{O}_5$

Корякин К., Белова К.Г., Нохрин С.С., Анимица И.Е.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Соединения со структурой перовскита и производной от нее характеризуются большим разнообразием физико-химических свойств, что находит применение для изготовления широкого круга функциональных материалов. Благодаря высокой толерантности структуры перовскита удастся синтезировать большое многообразие фаз, и за счет регулируемого изменения состава становится возможным целенаправленное варьирование практически важных свойств в широких пределах.

Среди известных методов модифицирования перовскитоподобной структуры наиболее широко используется введение в А- или В-подрешетки разноразмерных и разнозарядных катионов. При этом в зависимости от различий Δg и ΔZ возможны разнообразные виды упорядочений и образование сверхструктур. Если для таких структур еще реализуется и кислородный дефицит, то эффекты катионного упорядочения определяют расположение кислородных вакансий, что значительным образом способно повлиять на физико-химические, в частности, транспортные свойства.

Так, например, хорошо известны и описаны различные способы модифицирования состава перспективного высокотемпературного протонного проводника $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. На данный момент получены высокопроводящие составы при допировании лантаном Ba^{+2} -подрешетки [1].

В настоящей работе предпринята попытка модифицирования обоих А- и В-подрешеток при сохранении номинальной концентрации структурных вакансий кислорода равной 1/6.

Синтез состава $(\text{BaLa})(\text{CaIn})\text{O}_5$ осуществлялся по растворной технологии с последующими стадийными отжигами (600-1300°C). Рентгенографически установлено, что образец однофазен. Методами ИК- и масс-спектрометрии подтверждена возможность поглощения воды.

Проведены исследования проводимости в температурном интервале 300-900°C в атмосфере с низким содержанием паров воды ($p\text{H}_2\text{O}=10^{-5}$ атм) и в атмосфере высокой влажности ($p\text{H}_2\text{O}=0.02$ атм). Во влажной атмосфере наблюдается повышение проводимости до 1.5 порядков величины. Высокий уровень протонной проводимости позволяет рассматривать полученную фазу как перспективную и предполагает ее дальнейшие исследования.

1. K. Kakinuma, H. Yamamura, H. Haneda, T. Atake. Oxide-ion conductivity of $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ system based on brownmillerite structure // Solid State Ionics. 2001. V.140. P.301-306

Научно-исследовательская работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-31234мол_а.

ИЗУЧЕНИЕ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИОБИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Шуклин Д.А., Бревнова Н.П., Чернышов М.В.,

Половов И.Б., Волкович В.А., Васин Б.Д.

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Для оптимизации способов электролитического рафинирования ниобия в хлоридных расплавах необходимы сведения об его электрохимическом поведении в расплавленных электролитах. Обменные окислительно-восстановительные реакциями между металлами (в частности ниобием) и солевыми расплавленными смесями имеют электрохимическую природу. Поэтому в настоящей работе они рассматривались как дополнительный метод изучения электрохимического поведения ниобия в хлоридных расплавах. С другой стороны Обменные реакции между металлическим ниобием и расплавами, содержащими ионы-окислители, могут быть использованы для приготовления безкислородных ниобий-содержащих расплавов.

Для исследования обменных процессах в расплавленных солях нами предложено использовать спектроскопический метод в сочетании с химическим анализом замороженных электролитов. Для определения средней степени окисления ниобия в замороженных плавах использовали метод оксидиметрии. Съемку электронных спектров поглощения (ЭСП) в диапазоне от 190 до 1700 нм выполняли на оригинальной установке, созданной на базе спектрометров AvaSpec-2048FT и NIR256. Все эксперименты проводили в эквимольной смеси хлоридов натрия и калия при 750 °С.

В качестве окислителя нами предложено использовать ионы висмута (III), никеля (II) и серебра (I). Такой выбор обусловлен тем, что они демонстрируют довольно сильные окислительные свойства. Значения формальных стандартных потенциалов $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^*$ уменьшаются в следующей последовательности: висмут > серебро > никель. Исходный расплав $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экр}}\text{-BiCl}_3$ был приготовлен хлорированием металлического висмута (>98 %, Реахим) газообразным хлором в расплавленной солевой